

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 32 07 291 A 1

51 Int. Cl. 3:  
C 08 L 23/02  
C 08 J 3/08  
C 10 M 1/28

21 Aktenzeichen: P 32 07 291.0  
22 Anmeldetag: 1. 3. 82  
43 Offenlegungstag: 8. 9. 83

DE 3207291 A1

71 Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

72 Erfinder:  
Penneweiß, Horst, Dipl.-Chem. Dr.; Schweder,  
Roland; Tschepat, Wolfgang, 6100 Darmstadt, DE

*gehört dem Eigentum*

54 Konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymerisaten in zur Anwendung in Öladditiven geeigneten Trägermedien, ohne vorausgehendes Auflösen der Olefincopolymerisate, wobei man die Lösung eines Emulgators des Typs I

A - X I

worin A für Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierten Polyisopren-Sequenzen oder hydrierten Copolymeren aus Butadien/Isopren, und X aus Polyacrylat und/oder Polymethacrylat aufgebaute Sequenzen bedeutet, in einem Trägermedium (T) herstellt, welches die Olefincopolymerisate im wesentlichen nicht löst, die Sequenzen (X) jedoch löst und im Temperaturbereich zwischen 40 und 150° C unter Anwendung von Scherkräften die Olefincopolymerisate in der Lösung des Emulgators im Trägermedium (T) emulgiert. (32 07 291)

DE 3207291 A1

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emul-  
sionen von Olefincopolymerisaten in zur Anwendung  
in Öladditiven geeigneten Trägermedien, ohne  
vorausgehendes Auflösen der Olefincopolymerisate,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Lösung eines Emulgators des Typs I
- A - X I
- 15 worin A für Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierten  
Polyisopren-Sequenzen oder hydrierten Copolymeren  
aus Butadien/Isopren, und X aus Polyacrylat und/oder  
Polymethacrylat aufgebaute Sequenzen bedeutet, in  
20 einem Trägermedium T herstellt, welches die Olefin-  
copolymerisate im wesentlichen nicht löst, die Se-  
quenzen X jedoch löst und im Temperaturbereich zwi-  
schen 40 und 150°C unter Anwendung von Scherkräften  
die Olefincopolymerisate in der Lösung des Emul-  
25 gators im Trägermedium T emulgiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Trägermedium die Olefincopolymerisate im  
Temperaturbereich zwischen 40 und 150°C bis zu  
30 einem Grad von 5 - 300 Gew.-% anquellen läßt.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Olefincopolymerisate an der Emulsion 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, beträgt.

5

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Emulgatoren der allgemeinen Formel I an der Emulsion 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, beträgt.

10

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenzen A und X in den Emulgatoren der allgemeinen Formel I im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1 stehen.

15

6. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymerisaten mit Dispergier-, Detergenz- und Stockpunktwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß auf die nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten OCP-Emulsionen weitere Monomere mit einem stickstoffhaltigen, funktionellen Rest, insbesondere Verbindungen der Formel V pfropfend aufpolymerisiert werden.

20

25

30

## Konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten

### Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft konzentrierte Emulsionen von Olefin-  
copolymerisaten in einem Olefincopolymerisate nicht lösen-  
den Trägermedium zur Verwendung als Schmieröladditive ins-  
besondere zusammen mit Acrylharzen.
- Die beiden Polymerisatklassen, nämlich öllösliche Olefinco-  
10 polymerisate (OCP), insbesondere Äthylen-Propylen-Copoly-  
merisate, und öllösliche Polymere auf Basis von Polyalkyl-  
(meth)acrylaten (PAMA) finden ausgedehnte Verwendung als  
Schmieröladditive, da sie das Viskositäts-Temperatur-Ver-  
halten von Mehrbereichsmineralölen verbessern (VI-Verbesserer).
- 15 Neben der Verdickungswirkung wird von VI-Verbesserern genü-  
gende Scherstabilität erwartet. Weiter gehören eine gute  
Dispergier- bzw. Detergenzwirkung gegenüber Kaltschlamm und  
sich absetzenden Schmutz in den Motoren zu den erwünschten  
Eigenschaften von VI-Verbesserern. Beide Produktklassen
- 20 weisen Vorzüge und Nachteile auf. Die Polyolefine besitzen  
eine ausgezeichnete Verdickungswirkung, jedoch keine nen-  
nenswerte stockpunktserniedrigende Wirkung, so daß Stock-  
punktverbesserer zugesetzt werden müssen. Polyalkylmeth-  
acrylatezusatz verleiht den Mineralölen ein gutes Viskosi-  
25 tätstemperaturverhalten und - bei genügend hoher Konzentra-  
tion eine hervorragende Verschleißschutzwirkung. Hervorzu-  
heben ist auch ihre stockpunkterniedrigende Wirkung.
- 30 Einer Kombination der beiden Polymerisattypen für den  
gleichzeitigen Einsatz in Mineralölen steht ihre Unverträg-

lichkeit im Wege: Von der Technik werden Schmieröladditive in flüssiger Form (Mineralölbasis) gefordert, die einen möglichst hohen Polymerisatgehalt aufweisen. Die beiden Polymerisattypen sind jedoch nur solange ohne Schwierigkeiten zusammen in Mineralöl löslich, als der eine Polymerisattyp mengenmäßig absolut dominiert. (Anteil des anderen Polymerisattyps höchstens ca. 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtpolymerisatgehalt). Beim Überschreiten dieser Grenze kommt es zur Phasentrennung der Polymerisate, die bei hinreichend langer Lagerung zu Schichtenbildung führen kann.

#### Stand der Technik

In der DE-A 29 05 954 werden konzentrierte Polymerisatemulsionen aus zur VI-Verbesserung geeigneten Poly(meth)acrylaten (PAMA) und Olefincopolymerisaten (OCP) in Mineralöl gelehrt, wobei die Emulsion als kontinuierliche Phase Polyacrylate bzw. -methacrylate mit einem definierten, niedrigen Molgewichtsbereich, als disperse Phase ein OCP mit einem hinsichtlich der Verdickungswirkung komplementären Molgewicht, ein Trägermedium das gegenüber PAMA als gutes Lösungsmittel und - aufgrund des darin gelösten PAMA - gegenüber dem OCP als wesentlich weniger gutes Lösungsmittel wirkt und als stabilisierendes Mittel für die Phasenverteilung ein Ppropf- und/oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und Acryl- und/oder Methacrylsäureestern enthält. Das höchste gemäß der DE-A zu erzielende Verhältnis OCP zu PAMA beträgt 60 : 40 (Unteranspruch 4). Im Trägermedium können noch Lösungsmittel mit geringer Lösungswirkung für OCP, z.B. auf Ester- oder Alkoholbasis enthalten sein.

01.03.62

3207291

5

- 2 -

Ein wesentlicher Grund für die schlechte Löslichkeit liegt bei der OCP-Phase in deren Unverträglichkeit mit der PAMA-Phase, denn das im Trägermedium enthaltene Mineralöl löst beide Phasen etwa gleich gut, was zu einer annähernd  
5 gleichmäßigen Verteilung zwischen beiden Phasen führt.

#### Aufgabe

- 10 Auszugehen war von den Olefincopolymerisaten des Standes der Technik.
- Die Lehre der DE-A 29 05 954 stellt eine auf das System OCP/PAMA in Mineralöl zugeschnittene Problemlösung dar, wobei man an die Einhaltung einer Reihe von Parametern gebunden war. Man bringt dabei im allgemeinen zunächst das  
15 in fester Form vorliegende OCP in Mineralöl in Lösung, dann wird der - meist in situ hergestellte - Emulgator, bestehend aus dem Pfropf- und/oder Blockpolymerisat aus OCP und (Meth)acrylsäureester zugesetzt. Die zur Stabilisierung der Phasen notwendige Menge an Emulgator soll 5 Gew.-%, bezogen  
20 auf das Gesamtpolymerisat, nicht unterschreiten. Andererseits setzt ein hoher Anteil an Pfropfpolymerisat als Stabilisator/Emulgator die Wirksamkeit von VI-Verbesserern tendenzmäßig herab.
- 25 Es bestand nun die Aufgabe, konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten zur Verfügung zu stellen, die eine wesentlich weitergehende Anwendbarkeit aufweisen als die des Standes der Technik. Auch hinsichtlich der Emulgatoren sollte ein höherer Grad an Flexibilität erreicht werden als  
30 bei den bekannten Systemen, wobei die benötigte Menge an Emulgator nach Möglichkeit zu reduzieren war. Weiter waren Vorteile zu erwarten, wenn es gelang, das OCP direkt, d.h.

- ohne einen zwischengeschalteten Lösungsvorgang in eine konzentrierte Emulsion überzuführen. Die so entstandenen konzentrierten Emulsionen sollen mit Acrylharzen der zur VI-Verbesserung, Stockpunktserniedrigung usw. verwendeten Typen abmischbar sein, vorzugsweise sollen sie mit anderen Schmieröl-Additivkomponenten kompatibel sein.

### Lösung

- 10 Zur Lösung der vorliegenden Aufgabe wird das Verfahren gemäß Anspruch 1 vorgeschlagen.
- Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäß hergestellten, konzentrierten OCP-Emulsionen 20 - 65 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, an OCP:
- 15 Im Unterschied zum Stand der Technik handelt es sich bei dem zu verwendenden Trägermedium nicht um Lösungsmittel bzw. -Kombinationen, die aufgrund der darin gelösten Polyacrylsäure- bzw. -methacrylsäureester als schlechtes Lösungsmittel gegenüber der OCP-Phase wirken, sondern die
- 20 geringe Löslichkeit resultiert ausschließlich aus den chemisch-physikalischen Eigenschaften des OCP-Polymeren und der Lösungsmittel selbst.

- Die erfindungsgemäß wirksamen Emulgatoren entsprechen dem Typ I

A - X

I

- 30 worin A für ein Segment aus Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierten Polyisopren-Sequenzen oder hydrierten Copolymeren aus Butadien/Isopren besteht. Die erfindungsgemäß zu

01.03.82

3207291

7

- 8 -

verwendenden Olefincopolymerisate entsprechend A sind an sich bekannt. Es handelt sich in erster Linie um aus Äthylen-, Propylen-, Butylen- oder/und weiteren  $\alpha$ -Olefinen mit 5 - 20 C-Atomen aufgebaute Polymerisate, wie sie bereits als VI-Verbesserer empfohlen worden sind. Das Molekulargewicht liegt im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 16 44 941, DE-OS 17 69 834, DE-OS 19 39 037, DE-OS 19 63 039 und DE-OS 20 59 981 beschrieben. Sofern A ein Segment aus einem hydrierten Polyisopren darstellt, so sind käufliche Blockcopolymere auf der Basis eines selektiv hydrierten Polyisopren/Polystyrol (z.B. das Handelsprodukt SHELLVIS 50<sup>®</sup>) bevorzugt.

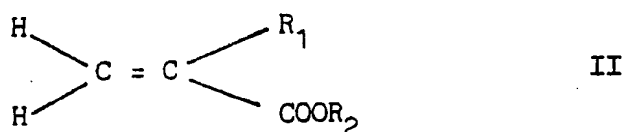
Besonders gut brauchbar sind Äthylen-Propylen-Copolymere; ebenfalls sind Terpolymere unter Zusatz der bekannten Terkomponenten, wie Äthyliden-Norbornen (vgl. Macromolecular Reviews, Vol. 10 (1975) möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Vernetzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil Sequenzpolymere mit Äthylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Äthylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 75 % für Äthylen und etwa 80 % für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Äthylen-Propylen-Copolymere. Das Segment X in Formel I besteht definitionsgemäß aus Polyacrylat- und/oder Polymethacrylat-Sequenzen, welche für



8

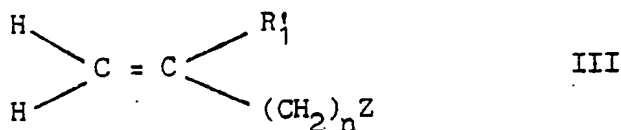
+ 8 -

sich genommen, z.B. in Form eines entsprechenden Homo- oder Copolymerisats, im Trägermedium Z löslich sind. Das Segment X ist im allgemeinen zu mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-% (bezogen auf das Segment X) aufgebaut aus Monomeren der Formel II

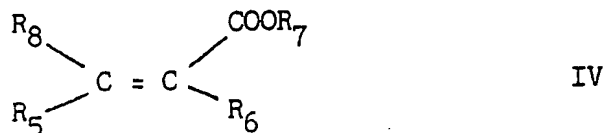


worin  $\text{R}_1$  für Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}_2$  für einen Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht. Im Segment X können ferner enthalten sein:

Monomere der Formel III

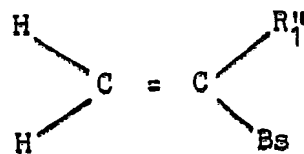


worin  $\text{R}_1'$  für Wasserstoff oder Methyl und Z einen  $-\text{COR}_3-$ -Rest, einen  $\text{OCR}_3$ -Rest, einen  $-\text{OR}_4$ -Rest oder ein Chloratom bedeutet und worin  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für einen Phenylrest und n für 0 oder 1 steht, und/oder Monomeren der Formel IV



worin  $R_5$  und  $R_8$  Wasserstoff oder einen Rest  $-COOR_7'$ ,  $R_6$ ,  
 Wasserstoff oder einen Rest  $-CH_2COOR_7''$  bedeuten mit der  
 Maßgabe, daß die Verbindung der Formel III zwei Estergrup-  
 pen enthalten muß und worin  $R_7$ ,  $R_7'$  und  $R_7''$  für einen gege-  
 5 benenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoff-  
 atomen stehen. Das Segment X kann gegebenenfalls noch An-  
 teile der Monomeren der Formel V enthalten

10



V

15

20

worin  $R_1''$  die Bedeutung von  $R_1$  besitzt und Bs für einen  
 stickstoffhaltigen funktionellen Rest wie eine  $-CEN$  Gruppe,  
 eine Gruppe  $-CONR_9R_{10}$ , worin  $R_9$  und  $R_{10}$  für Wasserstoff  
 oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,  
 oder worin  $R_9$  und  $R_{10}$  unter Einbeziehung des Stickstoffs  
 einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden oder worin Bs  
 für einen (inerten) heterocyclischen Rest, insbesondere  
 einen Pyridin-, Pyrrolidin-, Imidazol-, Carbazol-, Lactam-Rest  
 bzw. alkylierten Derivaten derselben steht oder Bs die  
 Bedeutung  $-CH_2OH$  besitzt, oder worin Bs die Bedeutung

25



30

besitzt, worin Q für einen, gegebenenfalls alkylsubstitu-  
 ierten Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R_{11}$   
 für  $-OH$ , für  $-OR_7'''$  oder für einen Rest  $-NR_8'R_9'$  steht, wobei  
 $R_7'''$ ,  $R_8'$  und  $R_9'$  die gleichen Bedeutungen wie  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$

besitzen, z.B. zusammen mit dem Stickstoffatom, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines weiteren Heteroatoms einen fünf- bis sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bilden.

- 5 Als Beispiele für Monomeren der Formel III und IV seien besonders genannt Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylmethylketon, Vinylisobutyläther, Allylacetat, Allylchlorid, Allylisobutyläther, Allylmethylketon, Dibutylmaleinat, Dilaurylmaleinat, Di-
- 10 butylitaconat.
- Der Anteil der Monomeren der Formeln III - V am Segment X liegt im allgemeinen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 20 Gew.-%, (bezogen auf die Monomeren des Segments X). Der Anteil der Monomeren der Formel V am
- 15 Segment X wird im allgemeinen 20 Gew.-% nicht überschreiten, in der Regel liegt er bei 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%.
- Im einzelnen wird das Segment X nach Anteil und Zusammensetzung zweckmäßigerweise im Hinblick auf die gewünschte,
- 20 technische Funktion gewählt werden. So wird das Segment X wie auch das Segment A bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen, um optimale Eignung als Viskositätsindex-Verbesserer bei Mineralölen zu besitzen. Die Stabilität der Emulsion ist besonders gut, wenn das Molgewicht des
- 25 Segments A mindestens gleich dem Molgewicht des zu emulgierenden OCP und das Molgewicht des Einzelsegments X größer 20 000 ist.
- Im vorliegenden Falle soll die Forderung erfüllt sein, daß auch das Segment X ausreichende Löslichkeit in Mineralölen
- 30 besitzt. Der Anteil der polaren Monomeren der Formel V, wird in diesem Falle 20 Gew.-% nicht überschreiten, vorzugsweise liegt er bei 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die

01.03.62

3207291

11

- 9 -

Monomeren des Segments X), besonders bevorzugt bei 0 bis 5 Gew.-%. Als Monomeren der Formel V seien C- und N-Vinylpyridin sowie Vinylpyrrolidin, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol, Vinylimidazol, insbesondere die N-Vinylverbindungen  
5 genannt, ebenso die Hydroxy- und Dialkylaminoalkylester der Acryl- bzw. der Methacrylsäure, speziell Dimethylaminoäthyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Hydroxyäthyl(meth)acrylat.

Die Segmente A und X in Formel I stehen im allgemeinen im  
10 Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen konzentrierten OCP-Emulsionen den Emulgator AX in Konzentrationen von  
15 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. Falls die erfindungsgemäßen konzentrierten Emulsionen für andere Anwendungszwecke vorgesehen sind als VI-Verbesserer, kann das Segment X in entsprechender Weise an die vorgesehene Verwendung angepaßt sein.

20

#### Herstellung der Emulgatoren

Der Emulgator wird in der Regel in einer gesonderten Stufe vorab hergestellt. Die Verfahren zur Herstellung geeigneter  
25 Emulgatoren vom Typ A - X sind an sich bekannt. So kann z.B. nach der Methode der Übertragungspfropfung vorgegangen werden: (Vgl. auch Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. 14/1, S. 114, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews, Vol. 16, Interscience (1967)).

30

Dazu stellt man eine 10 - 20 %ige Lösung eines OCP in einem geeigneten, unter Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmittel her. Vorteilhafterweise verwendet man ein Lösungsmittelsystem, in dem gelöst der Emulgator beim vorliegenden Verfahren dem Trägermedium ohne weiteres zugefügt werden kann. Dies erfordert einen Siedepunkt, der oberhalb der Verfahrenstemperatur liegt. Als Lösungsmittel kommen z.B. Butylacetat, Trimethyladipinsäureoctylester, Pentaerythrittetraadipinsäureester u.ä. in Frage. Zu diesen Lösungen gibt man die Monomeren der Formel II bis V in den angegebenen Verhältnissen und polymerisiert unter Zusatz eines oder mehrerer, vorzugsweise peroxidischer Radikal-Initiatoren bei Temperaturen von 60 - 150°C innerhalb von gewöhnlich 4 - 8 Stunden. Anzustreben ist ein möglichst vollständiger Umsatz. Vorzugsweise finden Perester wie tert.-Butylperoctoat Verwendung. Die Initiatorkonzentration richtet sich nach der Zahl der gewünschten Pfropfstellen und dem gewünschten Molekulargewicht des Segments X. Im allgemeinen liegt die Initiatorkonzentration zwischen 0,2 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat. Gegebenenfalls können zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts der Segmente X noch Regler mitverwendet werden. Als Regler eignen sich z.B. Schwefelregler, insbesondere mercapto-gruppenhaltige Regler, z.B. Dodecylmercaptan. Die Konzentrationen an Reglern liegen im allgemeinen bei 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat. Eine weitere Methode zur Herstellung der Emulgatoren der Formel I stellt die Hydroperoxidation eines OCP als ersten Schritt dar. Die auf diese Weise gebildeten, kettenständigen Hydroperoxidgruppen können in einer folgenden Stufe die Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren initiieren. (Vgl. H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews loc.cit.).

01.05.82

13  
- 11 -

Ein Verfahren zur Herstellung von geeigneten Blockpoly-  
merisaten besteht z.B. in der anionischen Polymerisation.  
Dabei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man Isopren  
bzw. Butadien mit einem geeigneten anionischen Initiator  
5 (z.B. metallorganische Verbindung) polymerisiert und die  
"lebenden" anionischen Kettenenden mit z.B. Alkylmethacrylat  
umsetzt. Die so hergestellten Polymerisate werden anschließend  
unter Bedingungen hydriert, unter denen die vorhandenen  
funktionellen Gruppen nicht angegriffen werden. Bezüglich  
10 Einzelheiten der Herstellung sei auf die einschlägige  
Literatur verwiesen, z.B. Heuben-Weyl, Methoden der  
Org. Chemie, 14/1, S. 110ff.; Block Copolymers, D.C. Allport,  
W.H. Janes, Appl.Sci.Publishers Ltd., London, 1973; Graft  
Copolymers, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews  
15 Vol. 16 (1967); Block and Graft Polymers, W.J. Burlant,  
A.S. Hoffmann, Reinhold Publishers Corp., New York, 1960.

#### Trägermedium T

20 Als flüssiges Trägermedium wird definitionsgemäß ein solches  
verwendet, das die Olefinecopolymerisate im Temperaturbereich  
zwischen 40 und 150°C zu einem Grad von 5 - 300 Gew.-% an-  
quellen läßt ("Quellungsgrad"). Der "Quellungsgrad" ist dabei  
wie folgt definiert: Ein OCP-Film von 1 mm Dicke, 2 cm Länge  
25 und 0,5 cm Breite bekannten Gewichts, wird bei einer definier-  
ten Temperatur (s.unten) - im beispielhaft belegten Falle  
bei 90°C - eingetaucht und 24 Stunden lang isotherm gelagert,  
mit der Pinzette der Lösung entnommen, mit einem Filterpapier  
vom anhaftenden Quellungsmedium befreit und unmittelbar an-  
30 schließend ausgewogen. Als Maß der Quellung wird die Gewichtszu-  
nahme in Prozent - bezogen auf das Ausgangsgewicht - definiert.  
Die Quellungsmessung soll bei der Temperatur, bei der die kon-

- zentrierte OCP-Emulsion hergestellt werden soll, durchgeführt werden. Erfindungsgemäß soll bei dieser Temperatur die Quellung 5 - 300 % betragen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Kriteriums ist, daß unter den vorstehend
- 5 angegebenen Bedingungen die maximale Quellung des OCP erreicht ist.
- Die erfindungsgemäß als flüssiges Trägermedium verwendbaren Lösungsmitteln sollen inert und im ganzen unbedenklich sein. Trägermedien, die die genannten Bedingungen erfüllen,
- 10 gehören z.B. zur Gruppe der Ester und/oder zur Gruppe der höheren Alkohole. In der Regel enthalten die Moleküle der als Trägermedium in Frage kommenden Verbindungstypen mehr als 8 Kohlenstoffatome pro Molekül.
- 15 Hervorzuheben sind in der Gruppe der Ester: Phosphorsäureester, Ester von Dicarbonsäuren, Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen, Ester von Neopentylpolyolen mit Monocarbonsäuren. (Vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 15, S. 287-292, Urban
- 20 & Schwarzenberg (1964)). Als Ester von Dicarbonsäuren kommen einmal die Ester der Phthalsäure in Frage, insbesondere die Phthalsäureester mit C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, wobei Dibutylphthalat und Dioctylphthalat besonders genannt seien, sodann die Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere
- 25 die Ester geradkettiger Dicarbonsäuren mit verzweigt-kettigen primären Alkoholen. Besonders hervorgehoben werden die Ester der Sebazin-, der Adipin- und der Azelainsäure, wobei insbesondere die 2-Äthylhexyl-, Isooctyl-3,5,5-Trimethylester, sowie die Ester mit den C<sub>8</sub>-, C<sub>9</sub>- bzw. C<sub>10</sub>-Oxoalko-
- 30 holen genannt werden sollen.

01.03.62

15  
- 13 -

Besondere Bedeutung besitzen die Ester geradkettiger primärer Alkohole mit verzweigten Dicarbonsäuren. Als Beispiele seien die alkylsubstituierte Adipinsäure, beispielsweise die 2,2,4-Trimethyladipinsäure genannt.

- 5 Als Alkoholkomponente kommen mit Vorteil z.B. die vorstehend genannten Oxo-Alkohole in Frage. Als Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen seien die Di-Ester mit Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol bis zum Dekamethylenglykol, ferner mit Dipropylenglykol als
- 10 Alkoholkomponenten hervorgehoben. Als Monocarbonsäuren seien die Propionsäure, die (Iso)buttersäure sowie die Pelargonsäure spezifisch erwähnt - genannt sei beispielsweise das Dipropylenglykoldipelargonat, das Diäthylenglykoldipropionat - und Diisobutyrat sowie die entsprechenden
- 15 Ester des Triäthylenglykols, sowie der Tetraäthylenglykol-di-2-äthylhexansäureester.

- Es sei erwähnt, daß auch Gemische aus den vorstehend beschriebenen Lösungsmitteln für das Trägermedium in Frage
- 20 kommen. Der Anteil des Trägermediums an der konzentrierten Polymerisatemulsion beträgt in der Regel 79 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise unter 70, speziell 60 bis 40 Gew.-%.

#### Gewerbliche Verwertbarkeit

25

- Die erfindungsgemäßen konzentrierten Emulsionen von Olefin-copolymeren in einem Trägermedium können mit weiteren Monomeren, wie z.B. den bei der Herstellung der Emulgatoren unter den Formeln II, III, IV und V definierten Monomeren
- 30 gepfropft werden.



Besonders genannt seien z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyl-  
ester wie Vinylacetat, Ester der Acryl- und/oder Methacryl-  
säure mit  $C_1$  -  $C_{30}$ -Alkoholen, letztere speziell im Hinblick  
auf die Anwendung als VI-Verbesserer. Besonders wichtig ist  
5 in diesem Zusammenhang auch die Pfropfung mit den polaren  
Monomeren der Formel V, speziell mit N-Vinylpyrrolidon,  
N-Vinylimidazol, N-Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, 2-Dime-  
thylaminoethylmethacrylat. Man erreicht dabei neben einer  
Verbesserung der Stabilität noch zusätzliche erwünschte  
10 Eigenschaften, wie stockpunktverbessernde sowie Dispergier-/  
Detergent-Wirkung. Weiterhin können die OCP-Dispersionen  
mit dem Polymertyp, der dem löslichen Emulgatoranteil (X in  
AX) entspricht, abgemischt werden, wobei diese Polymeren  
dann in die kontinuierliche Phase gehen. Die bevorzugte  
15 Anwendung finden die erfindungsgemäßen konzentrierten OCP-  
Emulsionen auf dem Gebiet der VI-Verbesserer, jedoch bietet  
sich ihre Verwendung auch auf weiteren Gebieten der Technik  
an. Konzentrierte, dispergierwirksame OCP-Dispersionen mit  
Stockpunktwirkung gab es bisher auf dem Markte nicht, son-  
20 dern lediglich verdünnte Lösungen (maximal 15 %ig) der  
Olefincopolymerisate in Mineralöl.  
Die erfindungsgemäßen, konzentrierten OCP-Emulsionen sind  
besonders interessant, wenn sie mit den Monomeren der  
Formel V gepfropft worden sind. In dieser Form stellen sie  
25 dem Stand der Technik überlegene Öladditive mit Disper-  
gier-, Detergenz- und Stockpunktwirkung dar. Verglichen  
mit Olefinpfropfpolymerisaten, die in Lösung erzeugt  
worden sind, kann man erfindungsgemäß höhere Pfropfaus-  
beuten erzielen. Der Pfropfschritt kann z.B. ohne den  
30 bisher üblichen, sachlich bedingten Aufwand durchgeführt  
werden, indem man analog der Pfropfung in Lösung arbeitet.  
(Vgl. Houben-Weyl, loc.cit.).

01.03.82

17  
- 15 -BeispieleI. Herstellung der Emulgatoren vom Typ AX

## 3 Herstellung eines Emulgators AX1

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

- 10           280    g Pentaerythrit-tetra-caprinsäureester  
             84    g Äthylen-Propylencopolymerisat  
                  (50 % Äthylen;  $\overline{M}_w = 80\ 000$ ;  $U = 0,8$ )  
             40,4 g Methacrylsäureester eines  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkoholgemisches

15 Nach Lösen unter Stickstoffatmosphäre bei 95°C werden 4 g tert.-Butylperoctoat zugegeben. Dann wird über einen Zeitraum von 3,5 Stunden ein Gemisch aus

- 236,5 g Methacrylsäureester eines  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkoholgemisches  
             59,1 g Methacrylsäuremethylester  
20           11,8 g tert.-Butylperoctoat

gleichmäßig zudosiert.

2 Stunden nach Zulaufende wird mit 0,84 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.

25 Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Man erhält eine klare, viskose Lösung. Polymerisatgehalt: 60 Gew.-%.

Viskosität bei 100°C: 1 200 mm<sup>2</sup>/s

Viskosität (3 %ig in Mineralöl  $\eta_{100^\circ C} = 5,3$  mm<sup>2</sup>/s):

100°C : 7,06 mm<sup>2</sup>/s

40°C : 42,00 mm<sup>2</sup>/s

30           VI<sub>B</sub> : 128

\*\*\* ) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51382

Herstellung eines Emulgators AX2

In einem 1 l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer  
(Rührer/Behälterdurchmesser Verhältnis = 0,7), Thermo-  
5 meter, Rückflußkühler, werden 84 g Äthylen-Propylenco-  
polymerisat (50 % Äthylen,  $\overline{M}_w = 80\ 000$ ,  $U = 0,8$ )  
in 280 g Butylacetat bei 100°C gelöst. Nach dem Lösen  
werden 40,4 g einer Mischung aus 70 % Methacrylsäure-  
methylester und 30 % Acrylsäurebutylester unter  
10 Stickstoffatmosphäre zugegeben. Bei 100°C wird 1 g  
tert.-Butylperoctoat zugesetzt und in einem Zeitraum  
von 3,5 Stunden ein Gemisch aus

207,5 g Methacrylsäuremethylester  
15 88,8 g Acrylsäurebutylester  
3 g tert.-Butylperoctoat

gleichmäßig zudosiert. Zwei Stunden nach Zulaufende  
wird mit 0,7 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.  
20 Gesamtpolymerisationszeit: 8 Stunden.

Man erhält eine trübe, viskose Lösung.  
Polymerisatgehalt: 60 Gew.-%.

25

30

000000

19

- 17 -

## II. Herstellung der Emulsionen

### Beispiel 1

5      Trägermedium            :      Dibutylphthalat  
OCP-Quellung            :      20 % bei 90°C  
Emulgator: AX1

10      In einem 1 l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer  
(Verhältnis Rührer/Behälterdurchmesser = 0,7, 2 Strom-  
brecher, Rührerdrehzahl ca. 450 Upm) werden 342 g  
Dibutylphthalat und 37,5 g Emulgator AX1 vorgelegt. Dann  
werden unter Rühren bei 110°C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 370,5 g  
15      granuliertes OCP (1/1-Gemisch aus Äthylen/Propylen-Copo-  
lymerisat mit 70 % bzw. 50 % Äthylen beide thermisch-  
oxidativ abgebaut von  $\overline{M}_w \approx 150\ 000$  auf  $\overline{M}_w \approx 100\ 000$ )  
portionsweise zugegeben. Dispergierzeit 4 - 5 Stunden.  
Danach gibt man 26,8 g 2-Dimethylaminoäthylmethacrylat zu  
und pfropft bei 100°C unter Zusatz von 1 g tert.-Butyl-  
20      peroctoat. Jeweils nach 1 Stunde wird zweimal mit  
je 0,5 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Dann gibt  
man ein Gemisch aus 116 g Methacrylsäureester eines  
C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholgemisches und 81,3 g Dibutylphthalat zu  
und polymerisiert wiederum bei 100°C unter Zusatz von 1,3 g  
25      tert.-Butylperoctoat. Jeweils nach 1 Stunde wird mit 0,67 g  
tert.-Butylperoctoat zweimal nachgefüttert.  
Man erhält eine trübe, viskose Emulsion. Im Phasenkon-  
trastmikroskop sind runde OCP-Teilchen mit 1 - 10 µm  
Durchmesser zu erkennen.

30

Polymerisatgehalt: 55 Gew.-%

Viskosität bei  $5 \text{ s}^{-1}$  Schergefälle:

25°C: 4 300  $\text{mm}^2/\text{s}$   
40°C: 1 750  $\text{mm}^2/\text{s}$   
5 60°C: 1 000  $\text{mm}^2/\text{s}$   
100°C: 1 250  $\text{mm}^2/\text{s}$

N-Gehalt im isolierten Polymerisat: 0,23 Gew.-%.

Viskosität (2,6 %ig in Mineralöl mit  $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ):

100°C: 14,83  $\text{mm}^2/\text{s}$   
10 40°C: 102,20  $\text{mm}^2/\text{s}$   
 $\text{VI}_B$  : 154

SSI<sup>\*\*\*</sup>) (2,6 %ig in Mineralöl mit  $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ): 44

15 Stockpunkt (2,6 %ig in Mineralöl mit  $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ): -34°C

Asphaltentest bei

0,025 / 0,05 / 0,075 / 0,1 / 0,125 / 0,15 % Additivzusatz  
- + + + + +

20

### Beispiel 2

Trägermedium : t-Amylalkohol  
OCP-Quellung : 92 % bei 90°C  
25 Emulgator: AX1

30 In einem 1 l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer  
(Verhältnis Rührer/Behälterdurchmesser = 0,7, 2  
Strombrecher, Rührerdrehzahl ca. 450 Upm) werden 70 g  
Emulgator AX1 und 200 g t-Amylalkohol bei 90°C vorge-  
legt. Unter Rühren werden portionsweise 250 g granu-  
liertes OCP (Äthylen/Propylencopolymerisat mit 70 %

\*\*\*)) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungs-  
wirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung) nach DIN 51382

01.03.82

21

- 19 -

Äthylen thermisch-oxidativ von  $\overline{M}_w \approx 150\,000$  auf  $\overline{M}_w \approx 100\,000$  abgebaut) zugegeben. Dispergierzeit 4 - 5 Stunden. Man erhält eine weiße Emulsion. Im Phasenkontrastmikroskop erkennt man runde OCP-Teilchen mit 1 - 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser.

Polymerisatgehalt: 56,2 %.

Viskosität (25°C / Schergefälle  $5\text{s}^{-1}$ ): 4 660 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle  $5\text{s}^{-1}$ ): 12 200 mPas

### 10 Beispiel 3

Trägermedium : Propylacetat

OCP: wie in Beispiel 2

OCP-Quellung : 65 % bei 90°C

15 Emulgator: AX1

Apparatur wie in Beispiel 2.

Temperatur: 80°C

20 50 g Emulgator AX1 werden mit 340 g Propylacetat vorgelegt und unter Rühren portionsweise 255 g granuliertes OCP zugegeben. Man erhält eine weiße, niedrigviskose Emulsion mit OCP-Teilchendurchmessern von 1 - 10  $\mu\text{m}$ .

25

Viskosität (25°C / Schergefälle  $5\text{s}^{-1}$ ): 30 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle  $5\text{s}^{-1}$ ): 76 mPas

30

Beispiel 4

Trägermedium : Äthylenglykolacetat  
OCP-Quellung : 23 % bei 90°C  
5 Emulgator: AX2

Apparatur wie in Beispiel 2.  
Temperatur: 110°C

10 Es werden 70 g Emulgator AX2, 72 g Butylacetat und 200 g  
Äthylenglykolacetat in dem Witt'schen Topf vorgelegt.  
Unter Stickstoffatmosphäre werden portionsweise 330 g  
granuliertes OCP zugegeben. Dispergierzeit ca. 4 - 5  
Stunden.

15 Man erhält eine weiße Emulsion mit runden OCP-Teilchen  
von 1 - 5 µm Durchmesser.

Polymerisatgehalt: 55,4 %

Viskosität (25°C / Schergefälle  $5s^{-1}$ ): 706 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle  $5s^{-1}$ ): 1720 mPas

20

Beispiel 5

Trägermedium : Hexamethylphosphorsäuretriamid  
OCP-Quellung : 21 % bei 90°C

25 Emulgator: AX2

OCP wie in Beispiel 2

Apparatur wie in Beispiel 2

Temperatur: 110°C

30

01.03.82

23  
- 21 -

110 g Emulgator AX2 und 180 g Hexamethylphosphorsäure-  
triamid werden im Witt'schen Topf vorgelegt und 260 g  
granuliertes OCP portionsweise zugegeben. Dispergierzeit  
4 - 5 Stunden.

5 Man erhält eine graue Emulsion. Teilchendurchmesser des  
dispergierten OCP 1 - 5  $\mu\text{m}$ .

Polymerisatgehalt: 59,3 Gew.-%

Viskosität (25°C / Schergefälle  $5\text{s}^{-1}$ ): 4460 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle  $5\text{s}^{-1}$ ): 4320 mPas

10

15

20

25

30